

**ИЗСЛЕДВАНЕ НА ИНХИБИТОРНИТЕ СВОЙСТВА НА
2-(4-ЗАМЕСТЕНИ ФЕНИЛ)-ИЗОХИНОЛИН-1,3(2H)ДИОНИ**

Теменужка Хараланова*, Кристиян Гиргинов, Маргаритка Филипова*****

*Русенски университет „Ангел Кънчев“ – Филиал Разград,
7200, България, гр. Разград, бул. „Априлско въстание“ №7, пк. 110, haralanova97@abv.bg

**ХимикоТехнологичен и Металургичен Университет – София,
1756, България, София, бул. „Св. Климент Охридски“ №8, christian.girginov@gmail.com

***Русенски университет „А. Кънчев“ - Русе,
7017, България, Русе, ул. „Студентска“ №8, пк. 7017, mfilipova@uni-ruse.bg

**A STUDY OF THE INHIBITION PROPERTIES OF 2-(4-SUBSTITUED PHENYL)-
ISOQUINOLINE-1,3(2H)DIONES**

TemenujkaHaralanova*, Christian Girginov, MargaritkaFilipova*****

*University of Ruse “Angel Kanchev”, Branch Razgrad,
7200, Bulgaria, Razgrad, Bul. “AprilskoVastanie” 47, pb.110, haralanova97@abv.bg

**University of Chemical Technologies and Metallurgy – Sofia,
1756, Bulgaria, Sofia, 8 Kl. Ohridski, christian.girginov@gmail.com

***University of Ruse “AngelKanchev” - Ruse,
7017, Bulgaria, Ruse, 8 “Student street”, pb7017, mfilipova@uni-ruse.bg

ABSTRACT

The inhibitory effect of two organic compounds 2 - (4 -nitrophenyl)- 1H -benzo [de] isoquinoline- 1 , 3 (2H)-dione and 2 - (4 -methoxyphenyl)- 1H -benzo [de] isoquinolin- 1 , 3 (2H)-dione has been studied on samples of steel 3 in a sulphuric-acid environment. Applying a gravimetric method, the effectiveness of the inhibitors was evaluated in the stationary stage of the corrosion process. A considerable influence of the concentration of the inhibitors on the rate of corrosion, the degree of protection and the rate of inhibition has been found. The presence of a methoxyphenyl group showed better inhibiting properties when compared to a nitrophenyl group. Finally some conclusions have been made about the influence of the molecular structure on the inhibition efficiency. Despite the not particularly high inhibitory effect, the tested compounds have a potential to protect steel in sulfuric acid media.

Keywords: Steel 3, inhibitor, corrosion rate, isoquinolinediones

Въведение

Въглеродните (нелегирани) и нисколегираните стомани са едни от най-разпространените конструкционни материали използвани в промишлеността. Това се определя от техните много добри функционални свойства: лесна механична и пластична обработка, заваряемост, достъпност и относително ниска цена. Навсякъде, където се експлоатират метални конструкции, машини и съоразения (в природни или технологични условия) те са в контакт с различни по фаза среди. В тези кислородсъдържащи среди винаги присъстват различни химични вещества, които взаимодействат със стоманените изделия и постепенно ги разрушават. Въглеродните стомани имат ниска корозионна устойчивост и поради тази причина рядко се използват незащитени. Установено е, че около 20% от ежегодния добив на метали се губи в резултат на корозионните процеси. В този смисъл борбата с корозията на металите е от първостепенна важност в съвременната епоха.

Вредните последствия от корозията на металите могат да се намалят значително чрез прилагане на подходящи методи за антикорозионна защита. Един от най-разпространените методи е свързан с обработка на корозионните среди, с което се намалява тяхното агресивно действие върху стоманата. Този метод за защита от корозия е получил широко промишлено

приложение. В корозионната среда се въвеждат различни вещества, които са инхибитори на корозионните процеси.

Като инхибитори [9,6,12] на корозията на металите в кисели среди се използват голям брой органични съединения (амини, меркаптани, хетероциклен азотсъдържащи съединения, ацетиленови алкохоли, тиосъединения, производни на пиридина, някои алдехиди и др.). Данните от литературата сочат, че най-ефективни органични инхибитори са азот и сяро-съдържащите съединения. Инхибиторното действие на тези вещества се свързва с тяхната селективна адсорбция върху металната повърхност, при което се затрудняват електрохимичните процеси протичащи върху нея. Защитният ефект на органичните инхибитори зависи както от тяхната природа (геометрична характеристика на молекулата, характер и разположение на функционалните групи в молекулата и др.), от концентрацията им в корозионната среда, също от вида, концентрацията и температурата на самата корозионна среда.

В настоящото изследване е изучено инхибиращото действие на две органични вещества при корозията на стомана в сярно кисела среда [4-13]. Двата инхибитора са производни на бензо[де]изохинолин, но с различен заместител (нитрофенилова и метоксифенилова група) на *p*-място в бензеновия пръстен.

Експериментална техника

Изследванията са проведени с образци от Стомана 3 със състав:

[C] – 0.16; [Mn] – 0.65; [S] < 0.05; [P] < 0.04; [Ni] < 0.3; [Gr] < 0.3; [As] < 0.08; [Si] – 0.05 : 0.15 мас.%. [3]. Образците бяха с формата на паралелепипед с работна повърхност $S = 2 \times 10^{-3} m^2$. Като корозионна среда при 25 °C е използван воден (0.1M) разтвор на H₂SO₄ „Merck”.

Двата инхибитора (2-(4-нитрофенил)-1H-бензо[де]изохинолин-1,3(2H) дион) и (2-(4-метоксифенил)-1H-бензо[де]изохинолин-1,3(2H) дион) са синтезирани лабораторно като чистотата им е контролирана чрез IR-спектроскопия. За увеличаване на тяхната разтворимост, те са внасяни в моделния сярно-кисел електролит под формата на етанолни разтвори, като концентрацията на етанола във всички изследвани разтвори е еднаква (2 об.%).

Концентрацията на двата инхибитора е варирана в интервала от 4×10^{-6} до $2 \times 10^{-5} mol dm^{-3}$.

Резултати и дискусия

Изследванията на инхибиторното действие на двете органични съединения (2-(4-нитрофенил)-1H-бензо[де]изохинолин-1,3(2H) дион и 2-(4-метоксифенил)-1H-бензо[де]изохинолин-1,3(2H) дион) са проведени чрез използване на класически тегловен метод. Масата на образците е определяна преди и след престоя им в корозионната среда. Въпреки, че тегловният метод не дава информация за механизма на инхибиране, той дава възможност за оценка на влиянието на различни фактори (природа и концентрация на инхибитора, време на експозиция на образците, концентрация на фоновия електролит, температура на средата, предварителна подготовка на повърхността, хидродинамика и др.) върху скоростта на корозия [2]. Този метод е надежден, тъй като дава възможност непосредствено да се определи количеството метал разрушен от корозията. Той е широко използван за изследване на инхибиторното действие на редица вещества върху скоростта на корозия на образци от Стомана 3 в сярно кисели среди.

За оценка на инхибиторното действие на изследваните две органични съединения беше изучена корозията на стоманените образци в 0.1M H₂SO₄. Изследванията са проведени в среди с различна концентрация на инхибиторите, при постоянна температура (25 °C). Резултатите са съпоставени с тези получени и в отсъствие на добавка на инхибитор [1].

Скоростта на корозията [5] е определена по уравнението:

$$K = \frac{(m_0 - m)}{St} [gm^{-2}h^{-1}], \quad (1)$$

където m_0 и m са съответно масите [g] на образците преди и след обработката им в корозионната среда, $S = 2 \times 10^{-3} m^2$ е тяхната повърхност, а t [h] е времето на експозиция. За оценка на ефективността на инхибитораса използвани две величини:

- степен на защита:

$$Z = \frac{(K_0 - K)}{K_0} \times 100 [\%], \quad (2)$$

където K_0 е скоростта на корозия на метала в корозионната среда без, а K с добавка на инхибитор.

- коэффициент на инхибиторно действие: $Y = \frac{K_0}{K}$. (3)

Бяха проведени предварителни изследвания за определяне времето, при което скоростта на корозия достига стационарна стойност. Изследванията са проведени в 0.1 M H_2SO_4 с концентрация на инхибитора $C = 1 \times 10^{-5} [mol dm^{-3}]$. Резултатите показва, че стационарна скорост на корозия (K) се достига след 20 часа, както в разтвора съдържащ само сярна киселина, така и в разтворите съдържащи инхибитор.

Изследвания бяха проведени при вариране на концентрацията на двата инхибитора. В резултат на проведените изследвания бяха определени скоростта на корозия (K), степента на защита (Z) и коэффициентът на инхибиторно действие (Y). Получените резултати са представени в Таблица 1.

От представените резултати може да се заключи, че стойностите на параметрите, характеризиращи корозията на образците от Стомана 3 не са особено високи, като са съизмерими и за двата изследвани инхибитора. Независимо от това инхибиращото действие на 2-(4-метоксифенил)-1Н-бензо[де]изохинолин-1,3(2Н) дион ($Z=64.04; Y = 2.78$) е сравнено по-ефективно в сравнение с това на 2-(4-нитрофенил)-1Н-бензо[де]изохинолин-1,3(2Н) дион.

Една нагледна представа за влиянието на концентрацията (C) на инхибитора и за природата на заместителя (нитрофенилова или метоксифенилова група) в бензо[де]изохинолина може да се получи, ако величините (K), (Z) и (Y) се представят графично (Фиг.1 - 3).

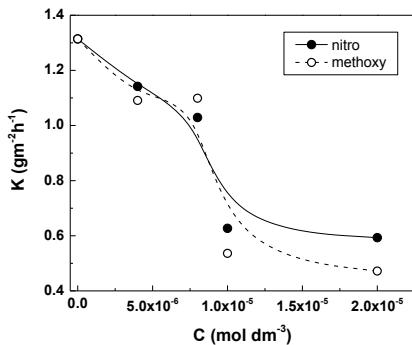
Получените резултати показват, че с повишаване на концентрацията на органичното вещество (инхибитора) се подобрява корозионната защита на образците от изследваната Стомана 3. Съединенията показват сравнително малка инхибиторна ефективност при изследваните условия. Във всички случаи, обаче метоксифенилова група в бензо[де]изохинолина показва по-добри инхибиращи характеристики в сравнение с нитрофенилова група.

Една интерпретация на резултатите би могла да бъде представена на основа на геометричната молекулна структура на съединенията, природата и разположението на функционалните групи (Фиг. 4). Действието на повечето органични инхибитори обикновено се свързва с тяхната адсорбция на повърхността на метала, при което се затруднява окислителното действие на корозионната среда.

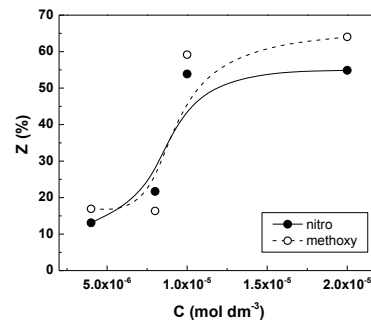
Таблица 1.

Стойности на скоростта на корозия (K), степента на защита (Z) и коефициента на инхибиторно действие (Y) за различна концентрация на веществата 2-(4 – нитрофенил) – 1Н – бензо[де]изохинон – 1,3 (2Н) дион и 2-(4 – метоксифенил) – 1Н – бензо[де]изохинон – 1,3 (2Н) дион в кисела среда при 25^oC.

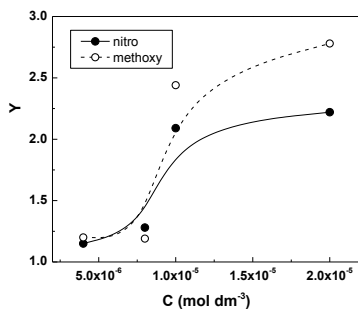
| инхибитор | $C [mol\ dm^{-3}]$ | $K [gm^{-2}h^{-1}]$ | $Z [%]$ | Y |
|---|--------------------|---------------------|---------|------|
| 2 – (4 – nitrophenyl) – 1Н – benzo[de] isoquinoline – 1,3(2H) – dione | 0 | 1.314 | - | - |
| | 4×10^{-6} | 1.142 | 13.09 | 1.15 |
| | 8×10^{-6} | 1.029 | 21.70 | 1.28 |
| 2-(4-нитрофенил)-1Н-бензо[де] изохинолин-1,3(2Н) дион | 1×10^{-5} | 0.627 | 53.88 | 2.09 |
| | 2×10^{-5} | 0.593 | 54.89 | 2.22 |
| | 0 | 1.314 | - | - |
| 2 – (4 – methoxyphenyl) – 1Н – benzo[de] isoquinoline – 1,3(2H) – dione | 4×10^{-6} | 1.091 | 16.92 | 1.20 |
| | 8×10^{-6} | 1.099 | 16.35 | 1.19 |
| | 1×10^{-5} | 0.536 | 59.18 | 2.44 |
| 2-(4-метоксифенил)-1Н-бензо[де]изохинолин-1,3(2Н) дион | 2×10^{-5} | 0.472 | 64.04 | 2.78 |



Фиг. 1 Зависимост на скоростта на корозия (K) от концентрацията на инхибитора



Фиг. 2 Степен на защита (Z) като функция на концентрацията на инхибитора

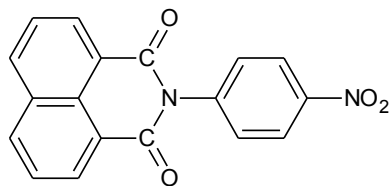


Фиг. 3 Зависимост на коефициента на инхибиторно действие (Y) от концентрацията на инхибитора

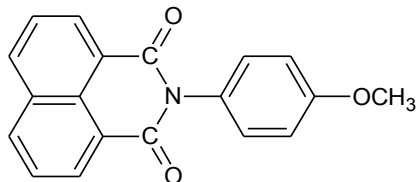
Установената сравнително малка инхибиторна ефективност на изследваните съединения вероятно се дължи на наличието в молекулата им на два пръстена, разположени в различни равнини. Това навярно затруднява равномерната адсорбция на техните молекули върху металната повърхност. От друга страна метоксифениловата група притежава по-силно изразена електронна плътност, което вероятно засилва нейното привличане от металната повърхност.

2-(4- нитрофенил)-1Н-бензо[де]изохинолин-1,3 (2Н) дион

2-(4-метоксифенил)-1Н-бензо[де]изохинолин-1,3 (2Н) дион



2-(4-nitrophenyl)-1H-benzo[de]isoquinoline-1,3(2H)-dione



2-(4-methoxyphenyl)-1H-benzo[de]isoquinoline-1,3(2H)-dione

Фиг.4 Структурни формули на двата изучавани инхибитора

Проведените изследвания показват, че изследваните съединения имат потенциал като инхибитори на корозия на Стомана 3 в сяронокисели среди. Необходимо е обаче, да се проведат допълнителни изследвания и на други функционални групи. Освен това, отново бе потвърдено, че инхибиторните свойства на органичните съединения силно зависят от природата на функционалните групи в техните молекули.

Заклучение

Изследвано е инхибиторното действие в сяронокисела корозионна среда на две органични съединения (2-(4-нитрофенил)-1Н-бензо[де]изохинолин-1,3(2Н)дион) и (2-(4-метоксифенил)-1Н-бензо[де]изохинолин-1,3(2Н) дион). В началния период процесът е нестационарен, след което се установява постоянна скорост на корозия и за двата изучени инхибитора. Ефективността на инхибиторите е оценена в стационарния етап на корозионния процес. Установено е съществено влияние на концентрацията на инхибиторите върху скоростта на корозия. Изчислените стойности на параметрите на корозионна защита демонстрират не особено висок инхибиторен ефект по отношение на корозията на Стомана 3. Наличието на метоксифенилова група показва по-добри инхибиращи характеристики в сравнение с нитрофенилова група. Направени са някои заключения за влиянието на молекулната структура върху инхибиторната ефективност.

Литература

1. Лазарова, Е., Г. Нейков, Н. Стоянов, Т. Янкова, 1999, *Годишник на ХТМУ*, **34**, 35
2. Райчев, Р., Л. Фачиков, В. Запрянова, 2002, *Корозия и защита на материалите*, София
3. Тодоров, К., 1983, *Строителен наричник*, *Техника*, София
4. Abdallah, M., 2003, *Materials Chemistry and Physics*, **82**, 786–792
5. Agarwal, R., T.K.G. Nambodhiri, 1990, *J. Corros. Sci.*, **30**, 37-52
6. Bockris, J.O.M., A.K.N. Reddy, 2000, *Modern Electrochemistry 2B, Electrodes in chemistry, Engineering, biology and Environmental Science*, second ed., Kluwer Academic plenum publishers, New York, 1703
7. Davoodi, A., M. Pakshir, M. Babaiee, G.R. Ebrahimi, 2011, *J. Corros. Sci.*, **53**, 399-408
8. Ghanyl, N.A., 2011, *Modern Applied Science*, **5**, 19
9. Hubert, G., Elmar-Manfred Horn, Hartmut Schleckler, Helmut Schindler, 2002, "Corrosion" *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH: Weinheim
10. Mayout, A.M. Al-. A.A. Al-Suhybani, A.K. Al-Ameery, 1998, *Desalination*, **116**, 25-33

11. Mingpeng, Zh., Wang Kaiming, Diao Yuemin, Zhou Bensheng, 1994, *J. Chinese Society of Corrosion and Protection.*, **14**, , 283-290
12. Selvakumar, S., B.Karthic, C.Thangaveli, 2013, *Res.J.Chem.Sci.***3**, 87-95
13. Silva, A.B., S.M.L. Agostinho, O.E. Barcia, G.G.O. Cordeiro, E. D'Elia, 2006, *J.Corros. Sci.*, **48**,3668–3674